

第4章 InSb(111)B 表面における熱振動と構造揺動

4-1 はじめに

前章では、InSb(111)A-(2×2)表面の原子の熱振動状態を TED および RHEED を用いて詳細に評価した。その結果、熱振動振幅には大きな異方性が存在し、方向によってバルク中よりも振幅が小さいことが明らかとなった。これらの表面原子の熱振動状態は、最近接原子との結合状態に大きな影響を受けることが示唆され、A-(2×2)表面のみ特有な振る舞いであるとは考えにくい。そこで、本章ではまず、A-(2×2)表面のもう一方の極性表面である InSb(111)B-(2×2)表面の熱振動を TED、RHEED により詳細に評価することにより、3 章より一歩進んで、表面原子の結合状態と熱振動状態の関係に何らかの一般性を見出すことを目的とする。

しかしながら、本研究の背景においても述べたように、最安定の再構成構造を真に解釈するには、表面原子を熱振動の観点から評価しただけでは不十分であり、まだ、揺らぎ（構造揺動）を考慮した構造の評価が残されているといえる。それゆえ、両表面構造が不安定化するような高温において、表面原子の構造揺動を明らかにすることには意義がある。そこで、本章では、上記の TED、RHEED 解析に加え、高分解能透過電子顕微鏡法（high-resolution transmission electron microscopy: HRTEM）を併用することによって、A, B-(2×2)表面における構造揺動に関する議論を行う。

4-2 InSb(111)B-(2×2)表面構造

4-2-1 B-(2×2)表面の構造モデルと安定性

InSb(111)B-(2×2)表面の構造としては、Nakada らによる TED 解析から導かれたモデルが広く受け入れられている [1,2]。この構造モデルは、Sb 原子で終端された理想表面に Sb の三量体 (trimer) が(2×2)周期で存在するため、Sb trimer 構造と呼ばれる (図 4-1(a)(b))。Nakada らの報告の後、RHEED ロッキングカーブ解析[3]、HRTEM[4]、第一原理計算[5]、角度分解光電子分光法[6]、STM[7]などからもこの構造モデルが支持されており、この構造モデルの妥当性は十分検討されているといえる。

Sb trimer 構造の安定性は、過去に報告された数々の化合物半導体表面と同様に、3-1-1 節で述べた電子数評価モデル[8]によって説明可能である(図 4-2)。trimer を構成する各 Sb 原子は、Sb trimer 直下の Sb 原子との結合 (Sb-Sb 結合) に対して 3/4 個、trimer を構成する Sb 原子同士の Sb-Sb 結合に 2 個、孤立電子対の形成に 2 個の電子を消費する。その結果、trimer を構成する Sb 原子 1 つ当たり $5 - 3/4 - 2 = 1/4$ 個、つまり、1 つの trimer 当たり 3/4 個の電子が余剰となる。一方、Sb trimer と結合していない第 2 層目の Sb (rest-Sb) 原子は 3 配位であるから、ダングリングボンド中には 5/4 個の電子が存在する。したがって、Sb trimer において余剰となっていた 3/4 個の電子が rest-Sb のダングリングボンドへ移動することにより、rest-Sb 上にも孤立電子対が形成され、すべての不飽和なダングリングボンドが解消される。

4-2-2 A, B-(2×2) 表面構造の比較

InSb(111)A-(2×2)表面と B-(2×2)表面には、{111}表面の極性だけでなく、その原子配列にも大きく異なる点がある。3 章で説明したように、In-vacancy buckling 構造は InSb(111)A の In 終端理想表面から In が抜けた構造であり、その表面は原子レベルで平坦である。これに対し、Sb trimer 構造は、InSb(111)B の Sb 終端理想表面上に Sb trimer が吸着した構造であり、表面には 0.2nm 以上の凹凸が存在する。また、A-(2×2)表面

上には sp^2 的な結合状態にある In と p^3 的な結合を持つ Sb が同数存在するのに対し、*B*-(2×2)表面は p^3 的な結合状態の Sb 原子 (Sb trimer を構成する Sb 原子と rest-Sb 原子) によって覆われている (図 4-3)。さらに、*A*-(2×2)表面には In-Sb 結合しか存在しないのに対して、*B*-(2×2)表面にはバルク中に存在しない Sb-Sb 結合が含まれている点も両表面における結合状態の違いとして挙げることができる。

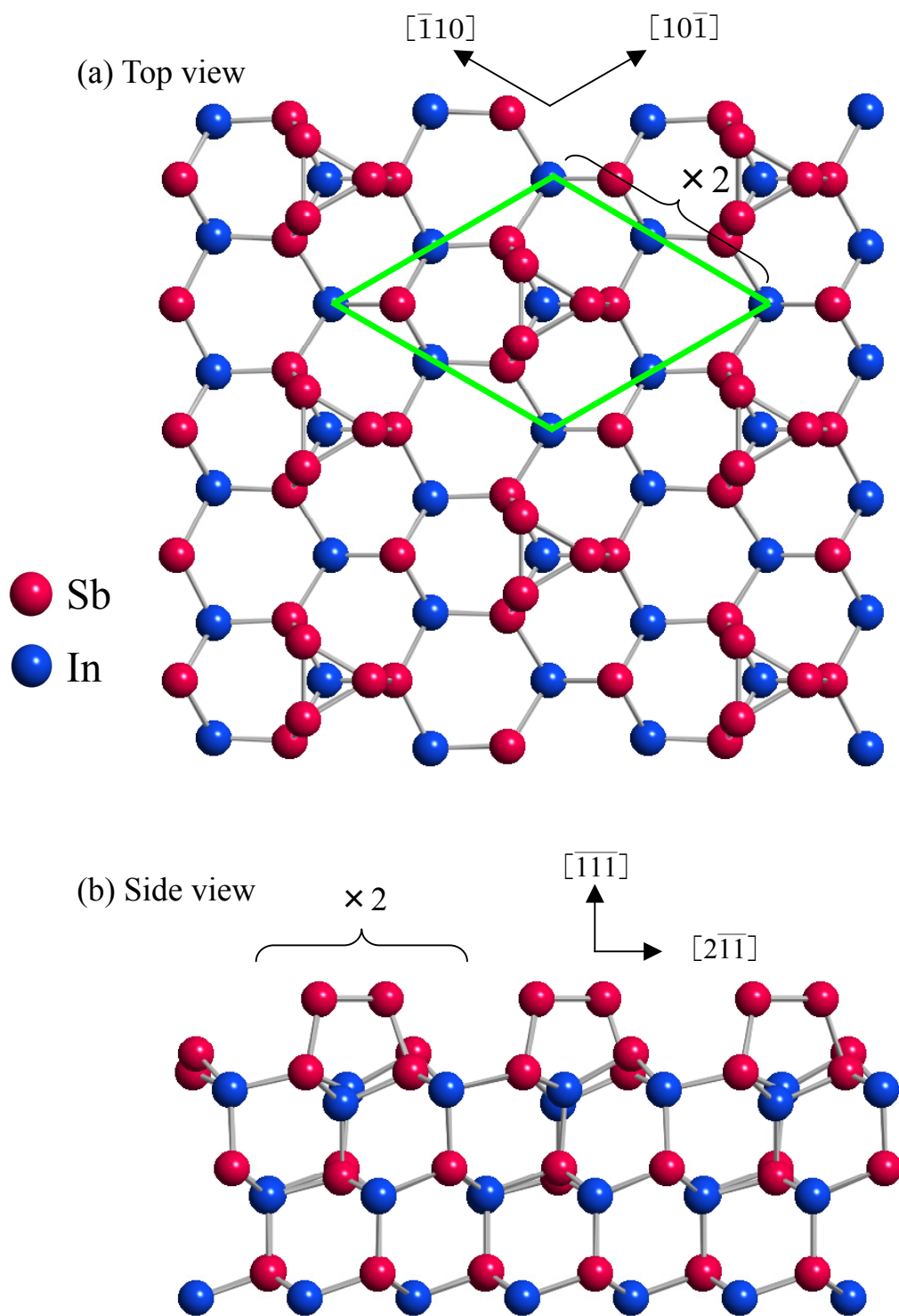


図 4-1 InSb(111)B-(2×2)表面の Sb trimer 構造
(a) の四辺形は(2×2)単位胞を表す

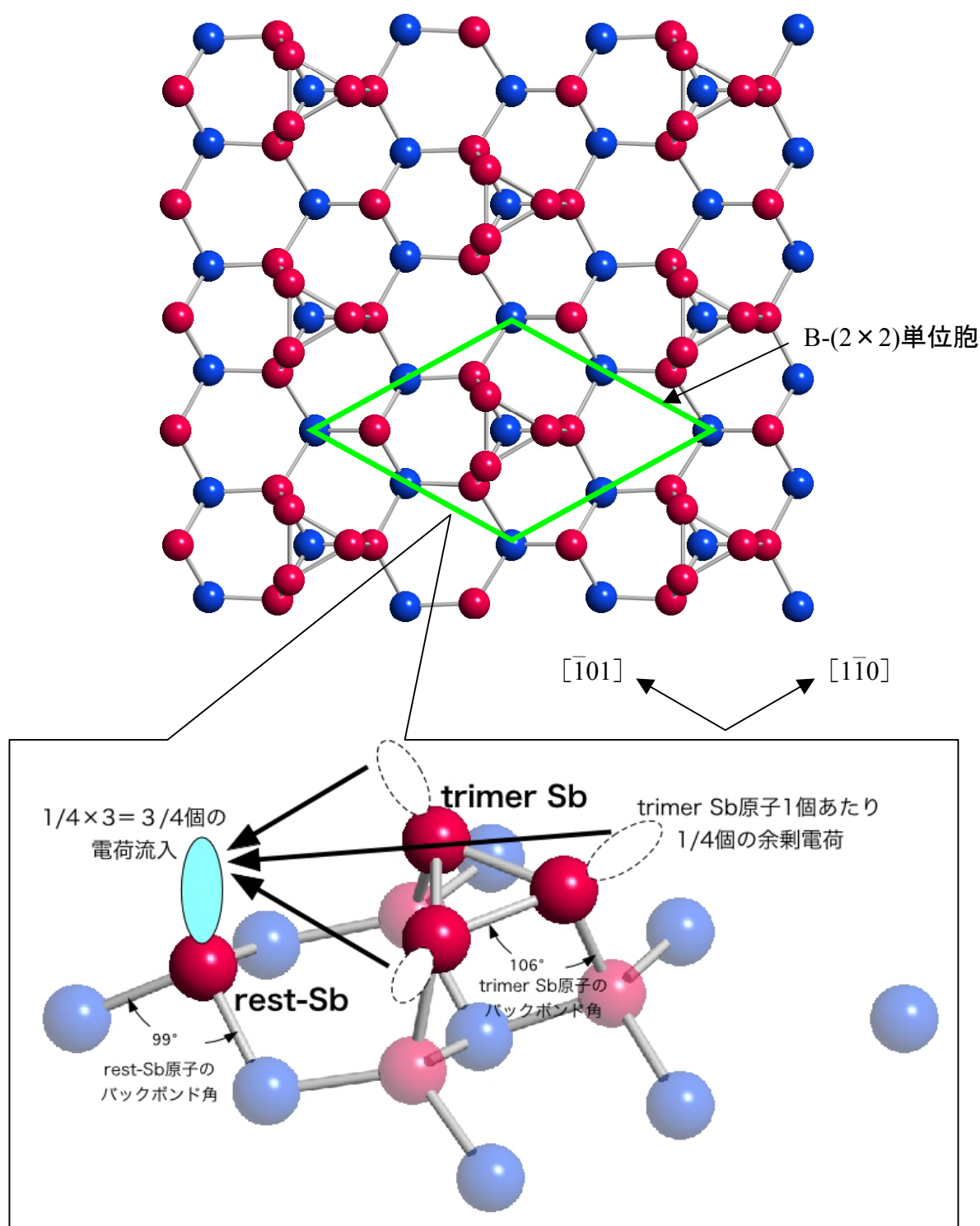


図 4-2 InSb(111)B-(2×2)表面の電荷移動

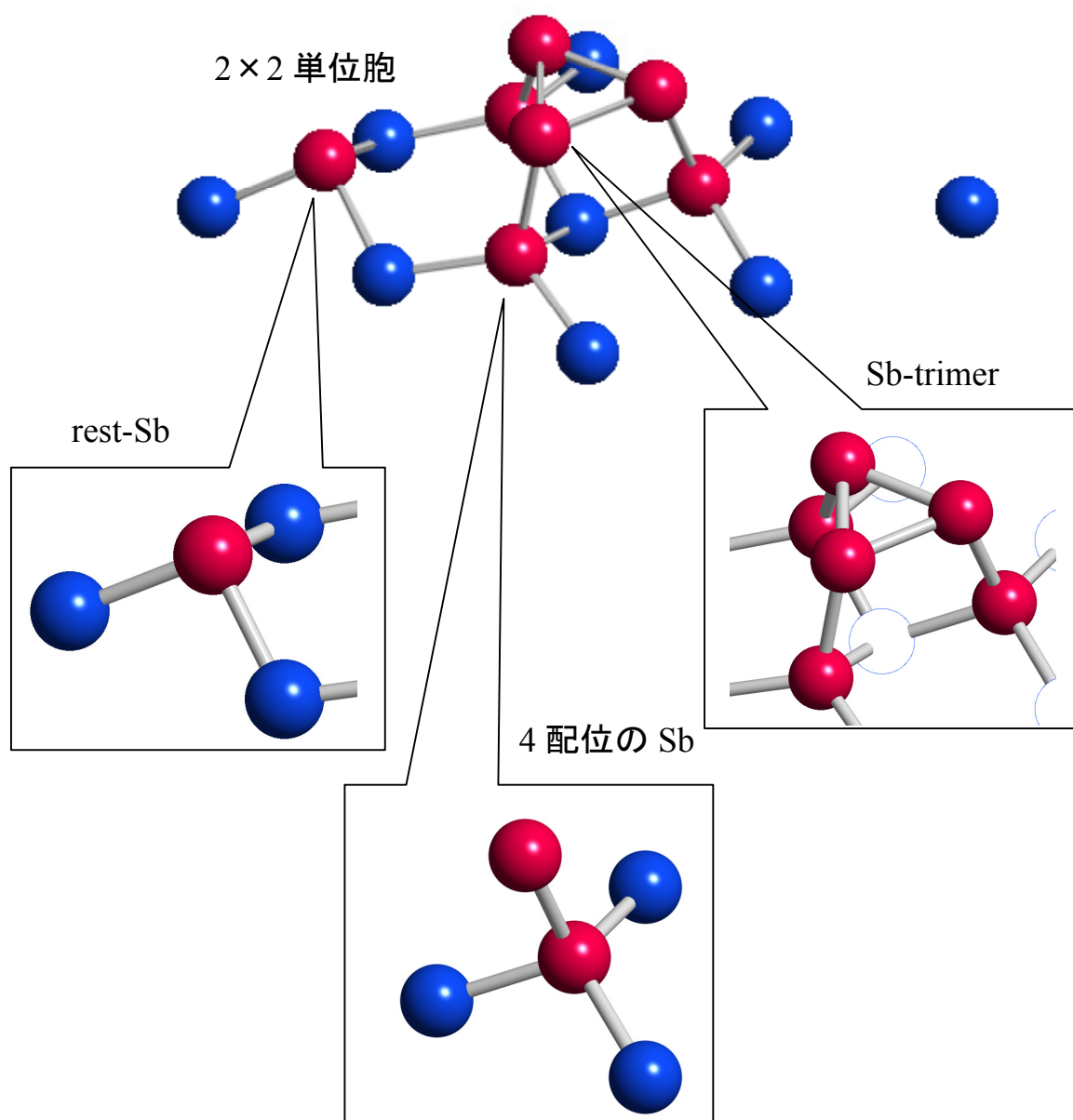


図 4-3 InSb(111)B-(2×2)表面の結合状態

4-3 InSb(111)B-(2×2)表面原子の熱振動振幅の評価

本節では、3 章で述べた A-(2×2)表面と同様の手順で、B-(2×2)表面原子の熱振動振幅を表面並行方向に対して TED、表面垂直方向に対して RHEED ロッキングカーブを用いて決定する。

4-3-1 InSb(111)B-(2×2)表面の作製と実験装置

TED および RHEED 解析用の InSb(111)B-(2×2)表面は、どちらも(111)B ウエハー（住友電気工業製：non-doped）を用い、3 章で述べた(111)A-(2×2)表面と同様な調整手順を踏むことによって得られた。B-(2×2)表面の調整には、A-(2×2)表面の作製を行った装置と同一のものをを用いた。

4-3-2 表面平行方向の熱振動振幅（反射強度の減衰からの見積もり）

これまでの研究[2,7,9]により、本表面は室温～623K の範囲で安定に現れるとの報告がなされている。本研究では試料温度を 653K まで上昇させた場合にも明瞭な 2×2 周期を持つ TED パターンが観察された。そこで、A-(2×2)表面に対して行った解析と同様に、室温～653K の温度範囲（室温、373K、423K、473K、573K、653K）で B-(2×2)表面の TED パターンを撮影した。

図 4-4(a)(b)に、それぞれ室温の B-(2×2)表面から得た TED パターン、および C_{6v} 対称性に基づく平均化処理後の超格子反射強度の分布を示す。(b)の模式図では、円の半径が構造因子に、面積が反射強度に対応する。図 4-5 は各超格子反射強度の温度依存性を示す。各温度で得た TED パターン強度は、A-(2×2)と同様に (3-3-4 節)、 $1/2$ $3/2$ 反射で規格化した。図 4-5 と A-(2×2)表面に対する結果（図 3-11）を比較すると、B-(2×2)表面の場合に、温度上昇に伴う強度減衰の緩やかな反射スポットが多いことがわかる。例えば、図 4-5 中の $1/2$ $5/2$ 反射の減衰カーブは、A-(2×2)表面における同指数の反射と比較してかなり緩やかである。これらの減衰カーブから、B-(2×2)構造を形

成する全原子の平均デバイ温度で算出すると、 $162 \pm 37\text{K}$ という値が得られた。この値は *A*-(2×2)表面の値 ($101 \pm 41\text{K}$) に比べかなり大きい。また、この値は、バルク *InSb* 中の値 (*In* : 147、*Sb* : 158K) [11]と比べやや大きい (表 4-1)。これは、*B*-(2×2)表面原子の平均の熱振動がバルクに比べ若干ではあるが抑えられていることを意味する。このような傾向は、*A*-(2×2)表面はもちろん、その他の表面における熱振動においても報告例はない。そこで、この原因を明らかにするために、*B*-(2×2)表面における個々の表面原子のデバイ温度を決定することとした。

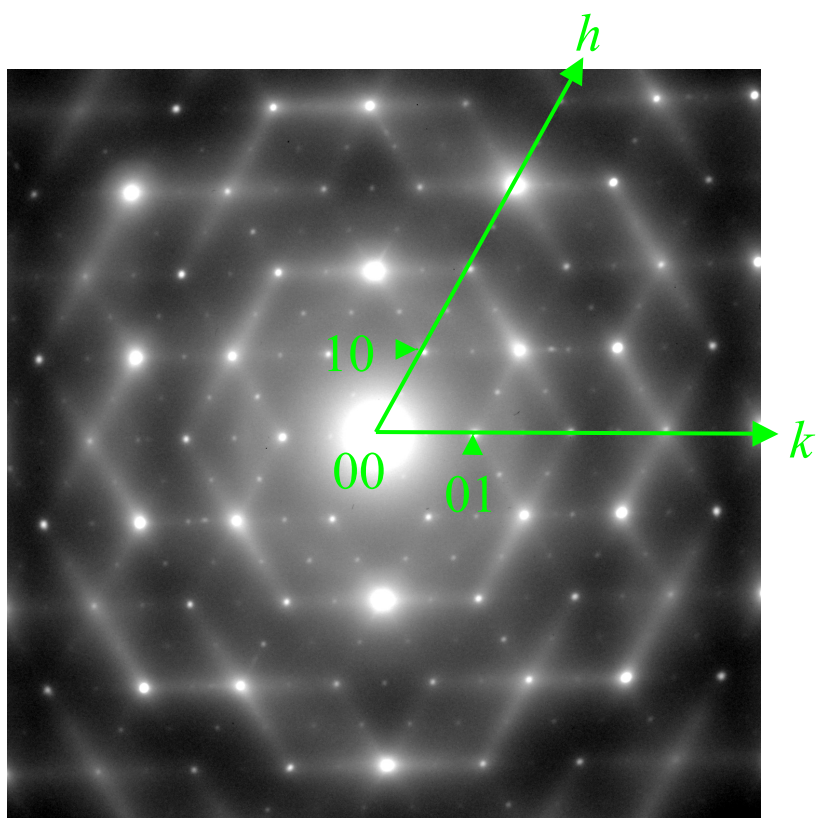


図 4-4(a) InSb(111)B-(2×2)表面から得た TED パターン

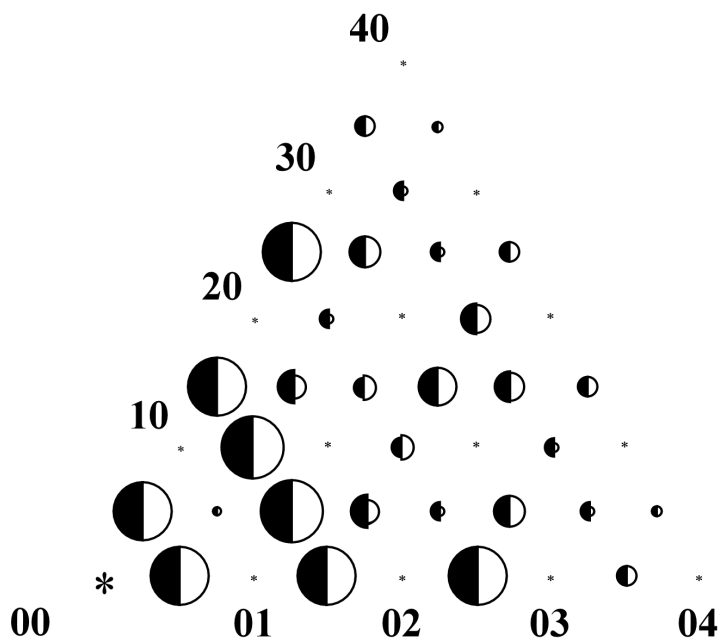


図 4-4(b) InSb(111)B-(2×2)超格子反射強度分布
黒い半円：実測強度、白い半円：計算強度

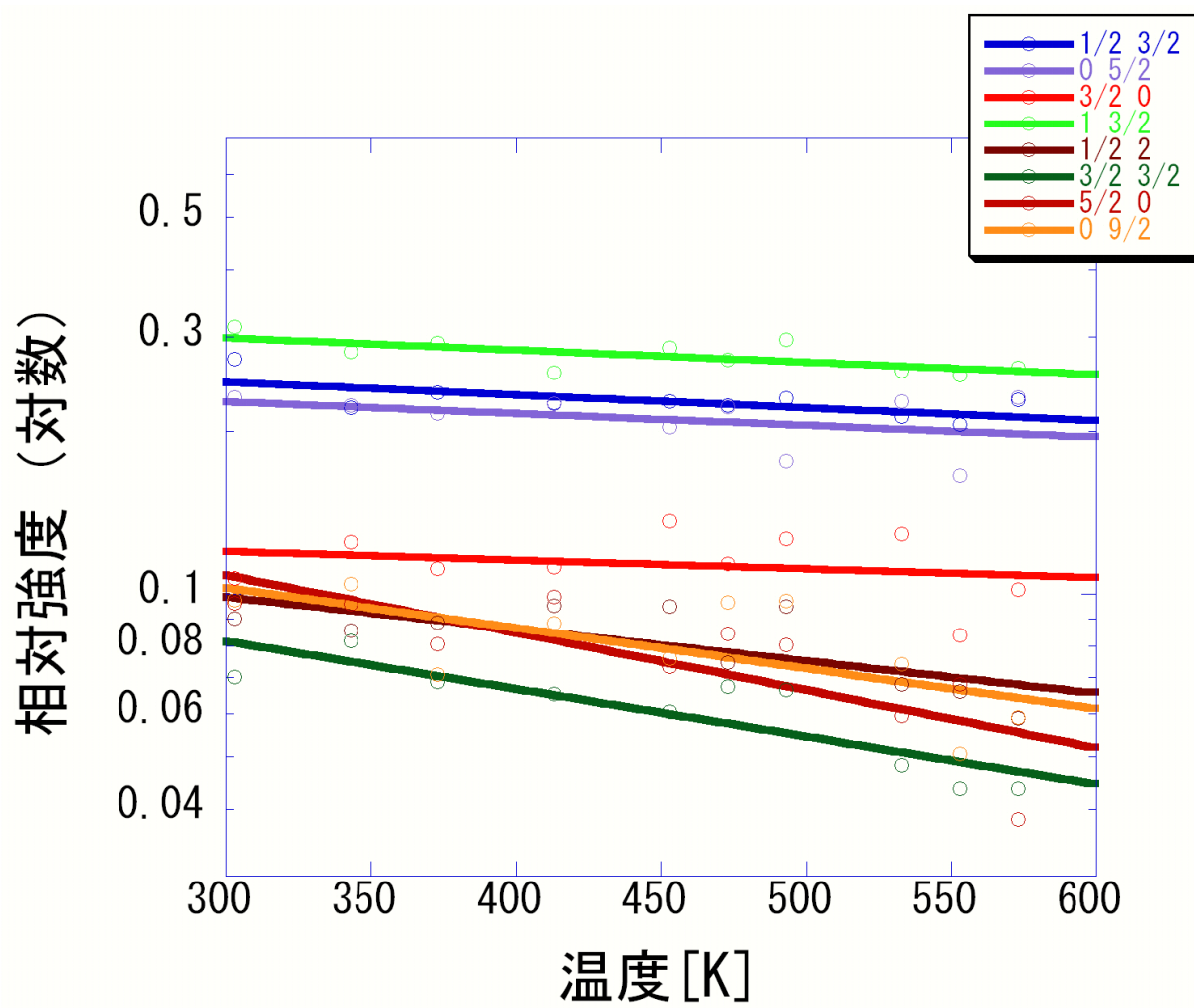


図 4-5 InSb(111)B-(2×2)超格子反射強度の温度依存性

	平均デバイ温度
A-(2×2) 表面	101±41K
B-(2×2)表面	162±37K
In 原子 (InSb バルク中の値[11])	147K
Sb 原子 (InSb バルク中の値[11])	158K
InSb バルク (文献値[17])	160K

表 4-1 InSb(111)A,B-(2×2)表面の超格子反射強度 (TED) の
温度依存性から導かれる平均デバイ温度の比較

4-3-3 表面平行方向の熱振動振幅（反射強度からの見積もり）

A-(2×2)表面における解析と同様に、2-4 節（図 2-10）で示した手順にしたがって解析を行い、B-(2×2)表面における個々の原子のデバイ温度を決定する。その際、Sb trimer 構造の初期座標としては過去の文献値[1]を用いた。本解析においては、Sb trimer 構造中の原子のうち、本表面の持つ対称性 (C_{3v}) を考慮し Sb trimer、trimer 直下の Sb（以後 Sb1-Sb3）、rest-Sb の原子が別々の熱振動振幅を持つと仮定し、これらに対して最適化を行った。ここで、3 配位の原子だけでなく、4 配位である Sb1-Sb3 原子を解析の対象に加えた理由は、バルク理想位置からの原子変位が大きいこと（ $\sim 0.05\text{nm}$ ）[1,2,12]と、その結合状態がバルクとは異なるからである。なお、Sb trimer、Sb1-Sb3、rest-Sb 以外の表面から第 3 層目までに存在する原子の座標は、室温における超格子反射強度を基に最適化した。また、4 層目以下の原子に対しては、その座標はバルク理想位置に、デバイ・ワラー因子の値はバルク InSb に対する文献値 (In:147K、Sb:158K) [11]に固定した。

各温度の解析結果に対する R 因子を図 4-6 に示す。室温において 17.1%であった R 因子の値が試料温度の上昇とともに増加し、573K 以上では構造の確からしさの目安となる 20%を大きく上回る。室温 \sim 653K の温度範囲全体にわたってシャープな(2×2)超格子反射が観測されたことを考慮すると、653K 以上では表面全体としては(2×2)周期を示すものの、局所的な構造の乱れが生じている可能性が指摘できる。そこで、室温 \sim 473K の解析結果に的を絞り、デバイ温度を導出した。

最適化後の座標とデバイ温度を表 4-2 に示す。Sb trimer の平均デバイ温度は $154 \pm 15\text{K}$ 、Sb1-Sb3 は $207 \pm 17\text{K}$ 、rest-Sb は $110 \pm 11\text{K}$ であり、それぞれの原子ごとに熱振動状態が大きく異なることがわかる。

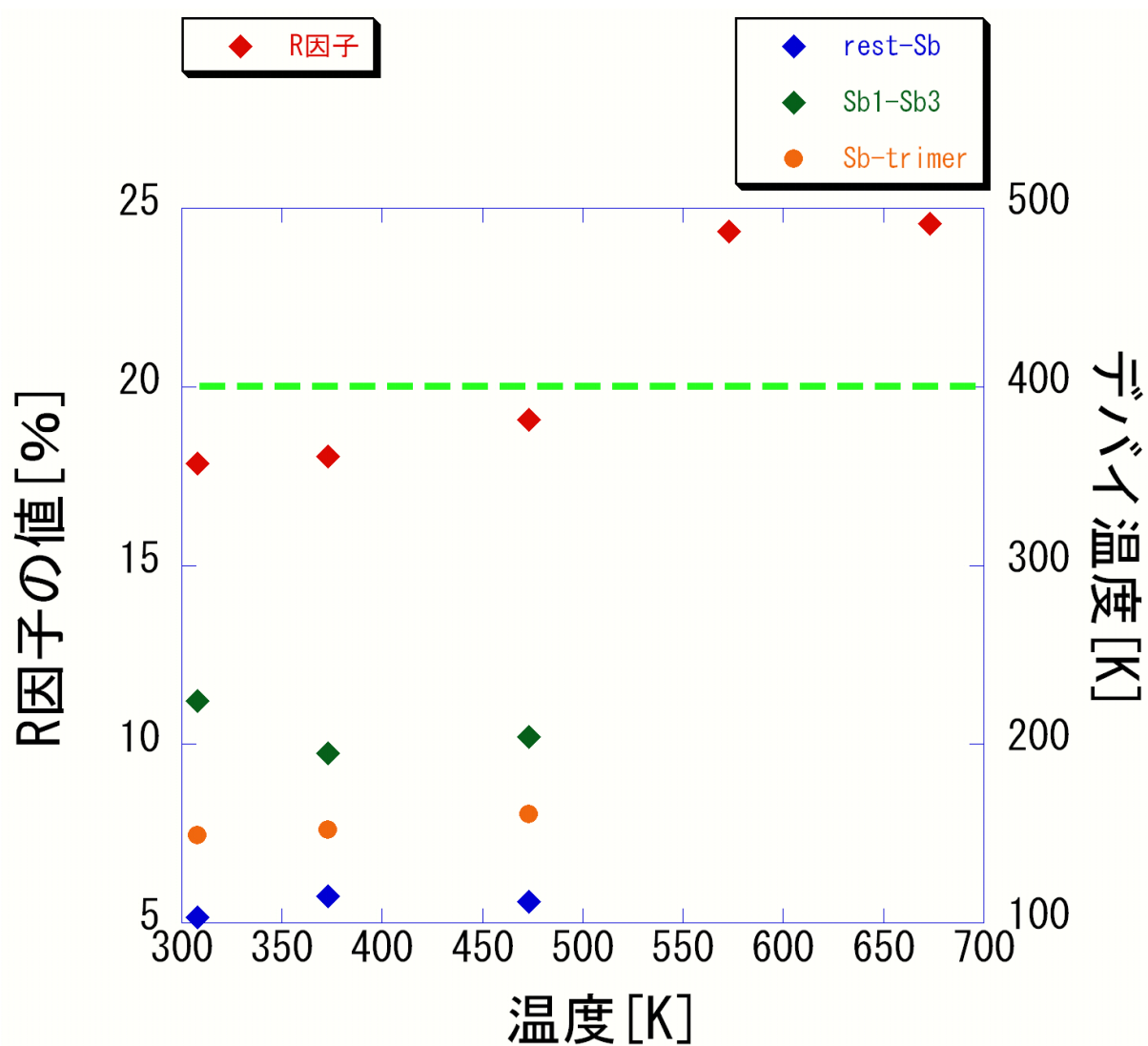
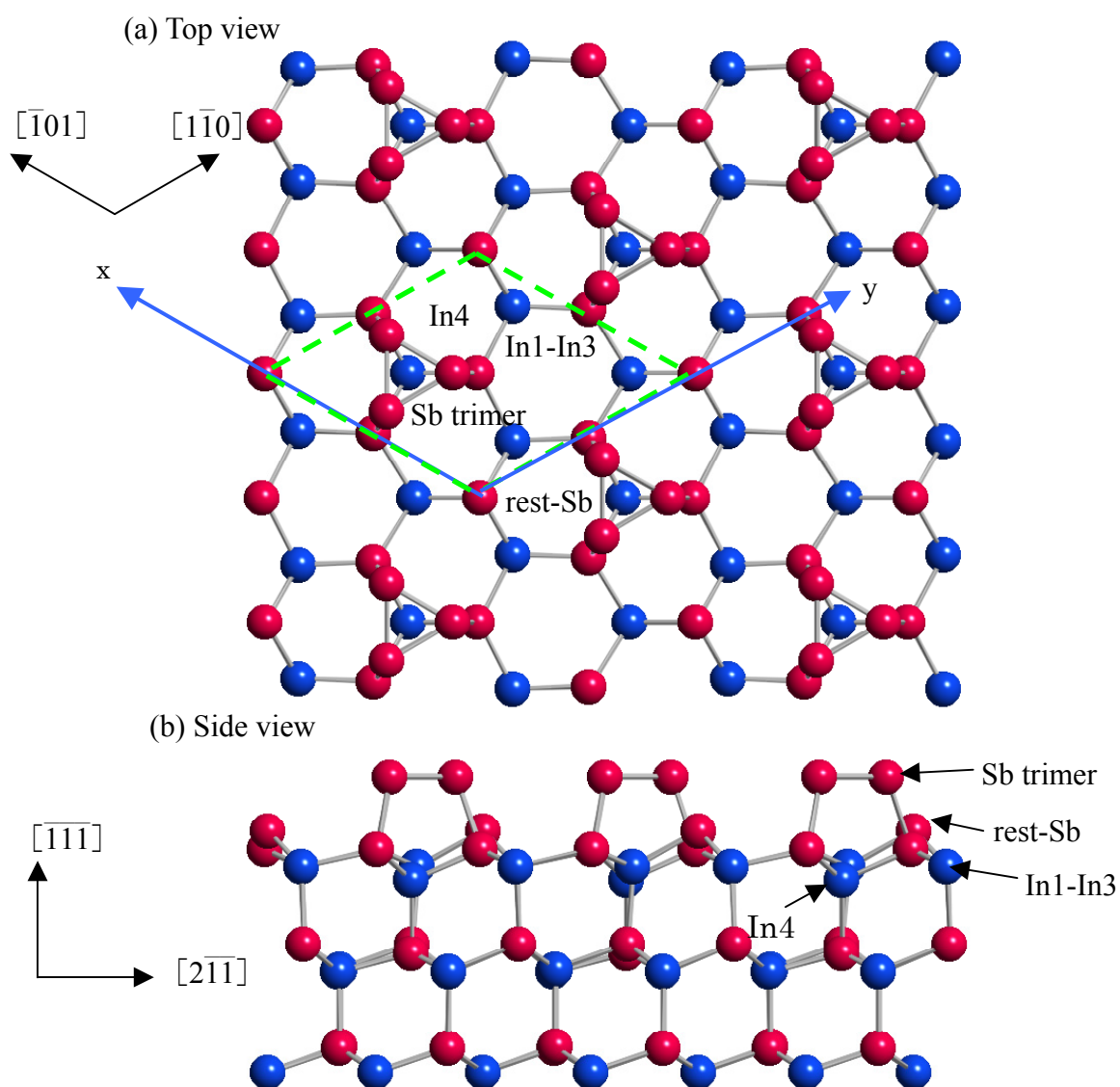


図 4-6 InSb(111)B-(2×2)における温度変化に伴う R 因子とデバイ温度

Atom	座標 x $d_{110}=0.4578\text{nm}$ を 1 とする	座標 y $d_{110}=0.4578\text{nm}$ を 1 とする	表面平行方向のデバイ温度
Sb-trimer	1.098	0.902	$154\pm 15\text{K}$
Sb1-Sb3	1.016	0.984	$207\pm 17\text{K}$
rest-Sb	0.000	0.000	$110\pm 11\text{K}$
In1-In3	0.307	1.693	147K
In4	1.333	0.666	147K

表 4-2 InSb(111)B-(2×2)表面原子のデバイ温度と表面平行方向の座標
(120° 系) (原点は rest-Sb 原子位置、対応する原子は下図に対応)



4-3-4 表面垂直方向の熱振動振幅

3 章の場合と同様に、本節では B-(2×2)表面原子の表面垂直方向の熱振動振幅を RHEED により決定する。図 4-7 に InSb(111)B-(2×2)表面から一波条件下で得た RHEED ロッキングカーブを点線で示す。測定時の基板温度 (323K~573K) および電子線入射条件は A-(2×2)表面の場合と同一である。図 4-7 中のロッキングカーブには、A-(2×2)表面では明瞭に見られたブラッグピークが高角度側では見られない。同様の傾向は、As trimer 構造を持つ GaAs(111)B-(2×2)表面でも現れており、B-(2×2)表面付近の原子が A-(2×2)表面に比べて表面垂直方向へ大きく変位していることに起因すると考えられる [14]。このロッキングカーブを基に、構造モデルの初期座標として文献 [1,2,12]の値を、デバイ・ワラー因子の最初の設定値としてはバルクの値[11]を用いて、3 章で述べた手順と同様にして、座標およびデバイ・ワラー因子の最適化を行った。

結果として得た R 因子の推移を図 4-8 に、最適化後のロッキングカーブを図 4-7 中に実線で示す。前節で述べた TED 解析とは異なり、この RHEED 解析では全温度範囲にわたり R 因子の値に顕著な変化がみられない。また、その値は、通常の RHEED ロッキングカーブ解析において構造の確度の目安となる 10%より十分に低いことから、全温度範囲において Sb trimer 構造が安定に存在することが示唆される。TED と RHEED の解析結果に矛盾があるように見られる原因については後節(4-5 節)で議論することにし、ここでは、室温~573K の全温度範囲の RHEED ロッキングカーブを用いて表面原子の熱振動振幅を評価した結果を述べる。

最適化後に得た座標とデバイ温度を表 4-3 に示す。Sb trimer のデバイ温度は 162 ± 24 K であり、Sb1-Sb3 は 135 ± 24 K、rest-Sb は 260 ± 120 K となった。この結果をバルクの値 (158K) [11]と比較すると、Sb trimer は同程度の値、Sb1-Sb3 は小さく、逆に rest-Sb は著しく大きい値を示している。この結果から導かれる熱振動振幅の模式図を前節の結果と併せて図 4-9 に示す。個々の原子の熱振動状態が大きく異なることがわかる。次節では、A-(2×2)表面との比較を通して、B-(2×2)表面の熱振動状態を考察する。

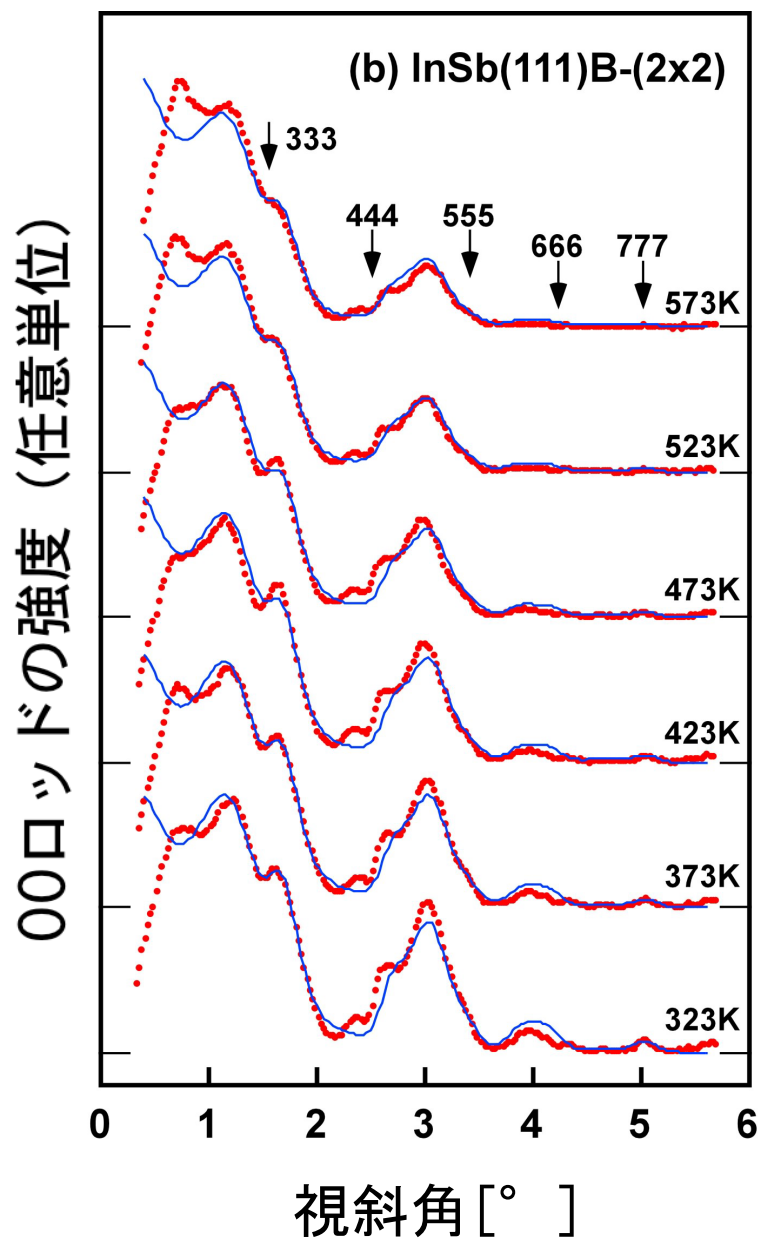


図 4-7 InSb(111)B-(2×2)表面から得た RHEED ロッキングカーブ

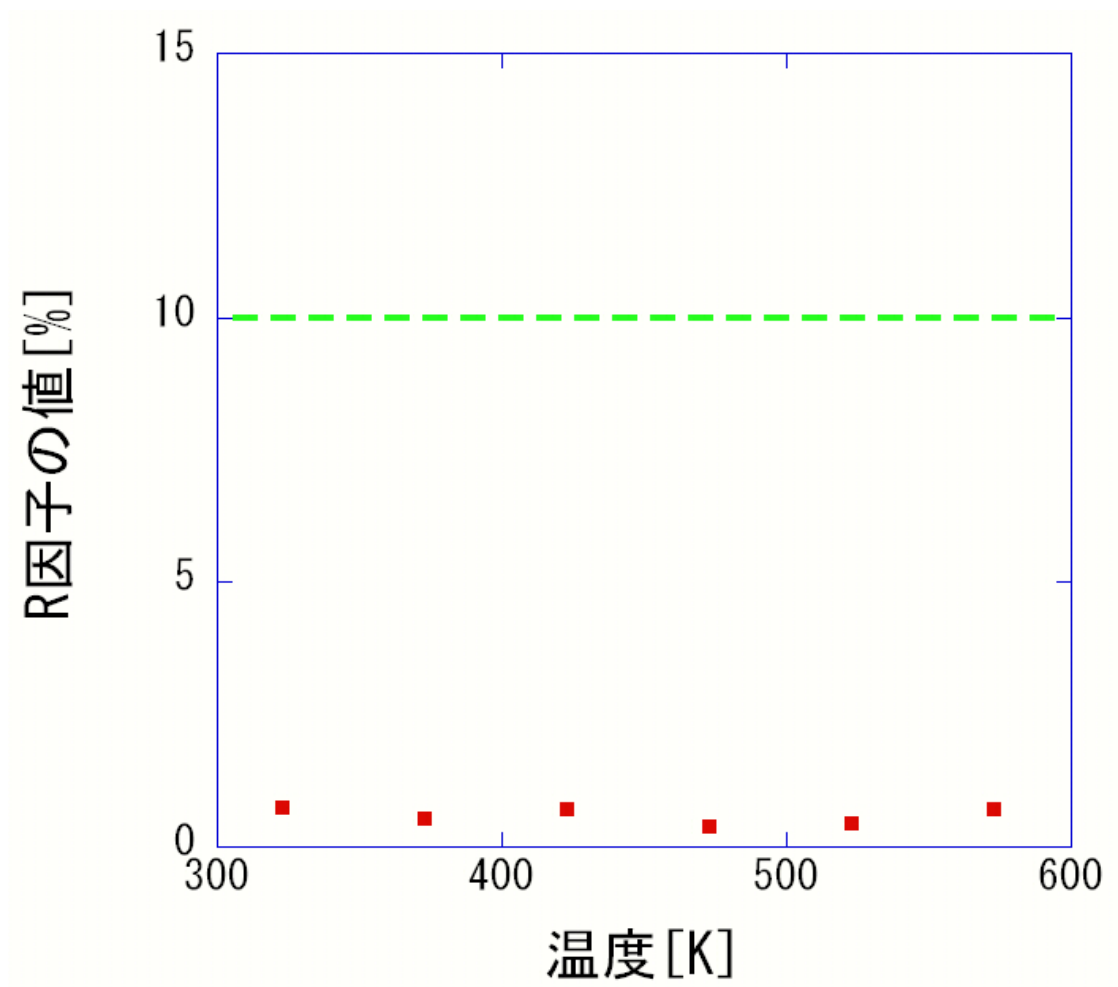


図 4-8 RHEED ロッキングカーブ解析における R 因子の推移

Atom	座標 z [nm]	表面垂直方向のデバイ温度
Sb-trimer	0.239	$162 \pm 24\text{K}$
Sb1-Sb3	-0.031	$135 \pm 24\text{K}$
rest-Sb	0.060	$260 \pm 120\text{K}$
In1-In3	-0.086	147K
In4	-0.149	147K

表 4-3 InSb(111)B-(2×2)表面原子のデバイ温度と表面垂直方向の座標
 原点は、第2層目の Sb 原子のバルク理想位置

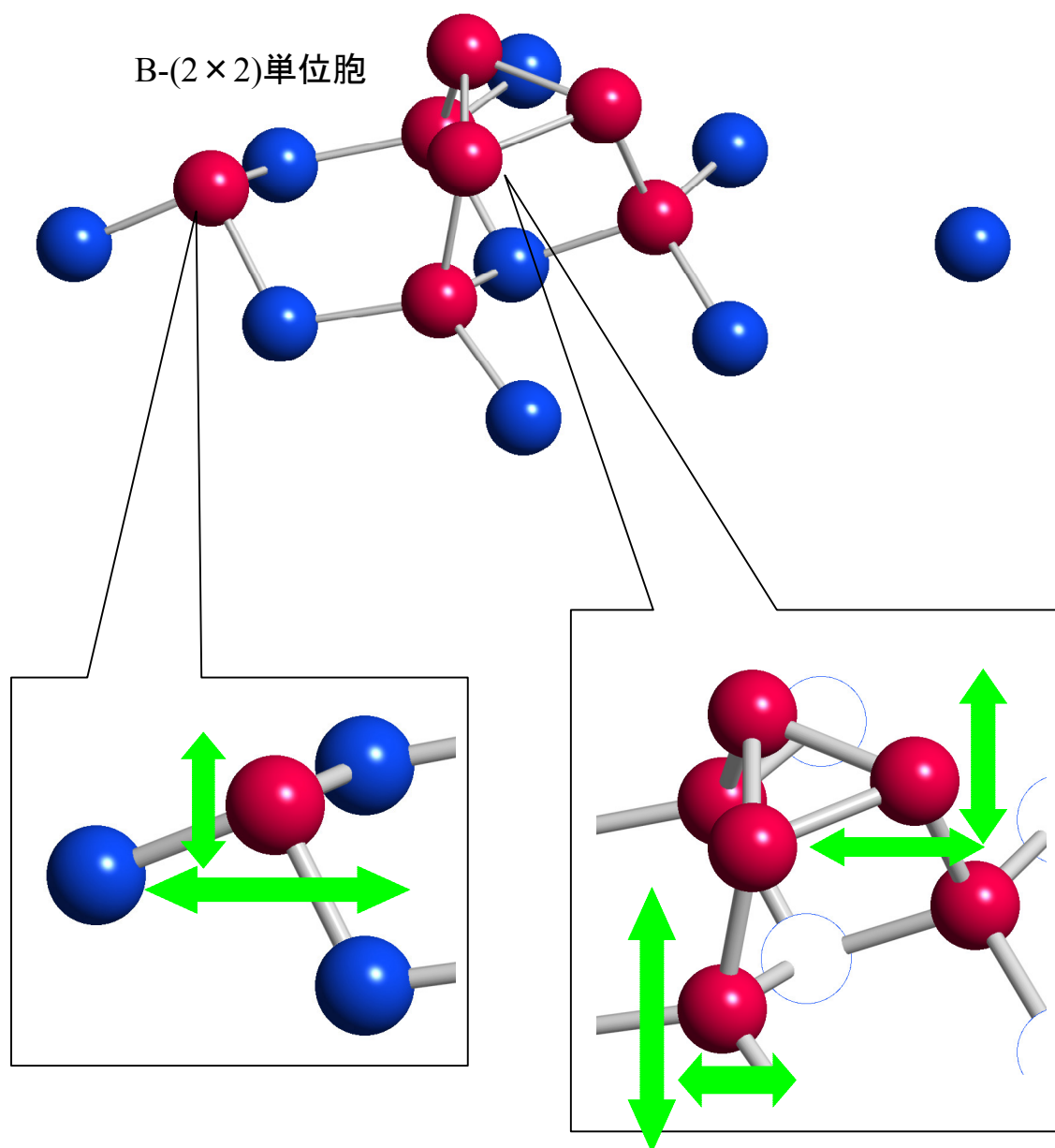


図 4-9 InSb(111)B-(2×2)表面原子の振動状態の評価
(矢印は平均二乗変位の大きさを示す)

4-4 A,B-(2×2) 表面原子の熱振動状態の比較と考察

前節の結果は、A-(2×2)表面と同様、B-(2×2)表面原子の熱振動状態は個々の原子によって異なり、方向によっては振動が抑制されていることを示した。本節では、B-(2×2)表面の熱振動の起源を明らかにするため、3-5 節と同様に結合状態と熱振動状態の関係について議論する。次に、A-(2×2)表面原子の持つ熱振動状態と比較することにより、化合物半導体表面の熱振動振幅に影響を与える因子について考察を行う。

Sb trimer のデバイ温度は、表面垂直方向 ($162 \pm 24\text{K}$)、平行方向 ($154 \pm 15\text{K}$) とともにバルク (158K) とほぼ同程度の値を示した。Sb trimer 原子 (以下、 $\text{Sb}_{\text{trimer1}}$ と表記) は、Sb trimer を構成する他の 2 つの Sb 原子 (以下、 $\text{Sb}_{\text{trimer2}}$ 、 $\text{Sb}_{\text{trimer3}}$ と表記) と、Sb trimer 直下の 1 つの Sb 原子 (以下、 $\text{Sb}_{\text{under trimer}}$ と表記) と結合している。3-5 節と同様に $\text{Sb}_{\text{trimer1}}$ の平均バックボンド角 Θ を、最適化座標をもとに計算すると 90.9° という値が得られた。この値は理想的な sp^3 結合の場合 (109.47°) に比べて著しく小さく、 p^3 結合に対する値 (96°) に近い。したがって、A-(2×2)最表面における Sb 原子と同様に、 $\text{Sb}_{\text{trimer1}}$ は p^3 的な結合状態にあることがわかり、その熱振動状態にも類似性があると考えられる。3-5 節で示したように、A-(2×2)表面の Sb 原子は、 Θ の変化が大きい方位、つまり、原子の存在しない方位には熱振動が抑えられるのに対し、原子の存在する方向には熱振動が活発化する $\text{Sb}_{\text{trimer1}}$ において原子が存在しない方位は、 $\text{Sb}_{\text{trimer2}}$ 、 $\text{Sb}_{\text{trimer3}}$ および $\text{Sb}_{\text{under trimer}}$ がつくる三角形 (図 4-10 斜線部) の垂線方向 (図 4-10 中の白抜き矢印の方向) であり、この方向は、表面垂直方向と平行方向に対してそれぞれ 51.2° と 38.8° をなす。それゆえ、表面平行方向、垂直方向の熱振動振幅与える振動異方性の影響には大きな差がなく、これがそれぞれの方向への $\text{Sb}_{\text{trimer1}}$ の振幅が同程度であった理由といえよう。

一方、Sb trimer 原子と同じく 3 配位の rest-Sb 原子のデバイ温度は、バルク InSb 中の Sb 原子 (158K : 計算値) と比べ表面平行方向に小さく ($110 \pm 11\text{K}$)、垂直方向に大きい ($260 \pm 120\text{K}$)。これは、表面垂直方向に熱振動が抑えられるのに対し、平行方向には活発化していることに相当する。rest-Sb はバルク理想位置より真空側に約

0.05nm 変位しており、配位する In との Θ が 98.6° であるから、 p^3 的な結合状態にあることがわかる。それゆえ、これまでの議論と同様に、rest-Sb の熱振動は Θ の変化が大きい方位、つまり、原子の存在しない方位に抑制されることがわかる。

最後に、本研究でデバイ温度の最適化を行った表面原子のうち、唯一 4 配位であった $\text{Sb}_{\text{under trimer}}$ の熱振動状態について考察を行う。 $\text{Sb}_{\text{under trimer}}$ のデバイ温度は、表面垂直方向が $135 \pm 24\text{K}$ 、平行方向が $207 \pm 17\text{K}$ であり、この結果は、表面垂直方向の熱振動振幅が大きく、平行方向には小さいことを意味する。 $\text{Sb}_{\text{under trimer}}$ と最近接原子との結合状態は、表面平行方向の結合が Sb-Sb 結合であり、それ以外は Sb-In 結合である。したがって、表面垂直方向への結合状態のみが異なることによって熱振動状態に異方性が生じる可能性が指摘できる。Sb-In 結合に関しては、その平均結合角 (109.0°) が理想的な sp^3 結合の値 (109.47°) ときわめて近いことから、その結合状態はバルク InSb 中と大差ないといえる。一方、 $\text{Sb}_{\text{under trimer}}$ - $\text{Sb}_{\text{trimer1}}$ の結合がバルク Sb 中の結合状態と類似していると仮定すると、バルク Sb のデバイ温度が 211K 、バルク InSb 中の Sb が 158K であるため、むしろ表面垂直方向への熱振動が抑制されることになり、これでは今回の結果を説明することはできない。

そこで、次に、前節までと同様に、 $\text{Sb}_{\text{under trimer}}$ の原子変位に伴って最表面の $\text{Sb}_{\text{trimer1}}$ の平均バックボンド角 Θ が変化する様子から、本結果の説明を試みる。図 4-11 に表面垂直方向、平行方向に $\text{Sb}_{\text{under trimer}}$ を変位させた場合における $\text{Sb}_{\text{trimer1}}$ の Θ の変化を示す。ここで、表面垂直方向は $[111]$ 方位へ変位させたときの値に、平行方向は $[\bar{1}12]$ 、 $[2\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方位へ変位させた場合の平均値に相当する。表面平行方向へ $\text{Sb}_{\text{under trimer}}$ を変位させた場合に、 Θ の変化が大きくなっていることから、これまでと同様の議論により、この方向への原子変位が起こりにくいことがわかる。このように、最近接原子（表面原子）がダングリングボンドを持つ場合には、4 配位原子の熱振動状態にもその電子状態が反映されることがわかる。

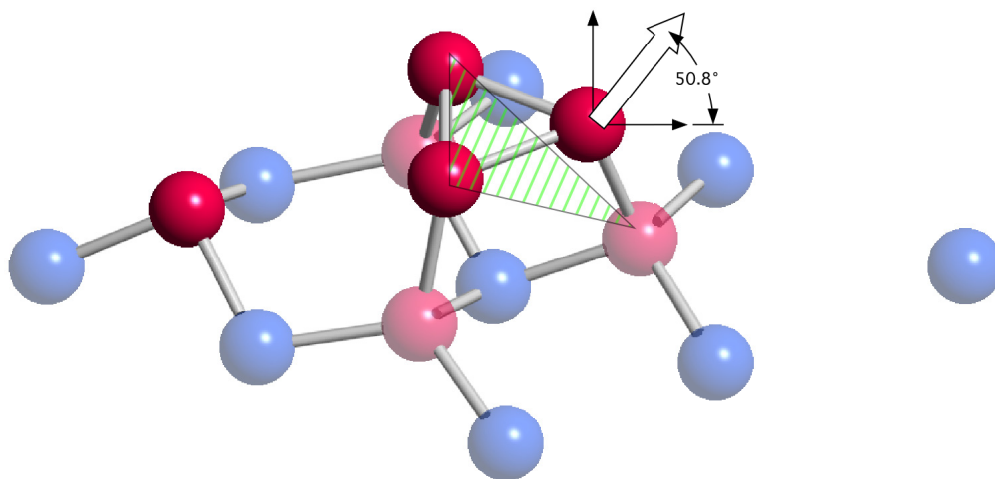


図 4-10 Sb-trimer 原子の結合状態

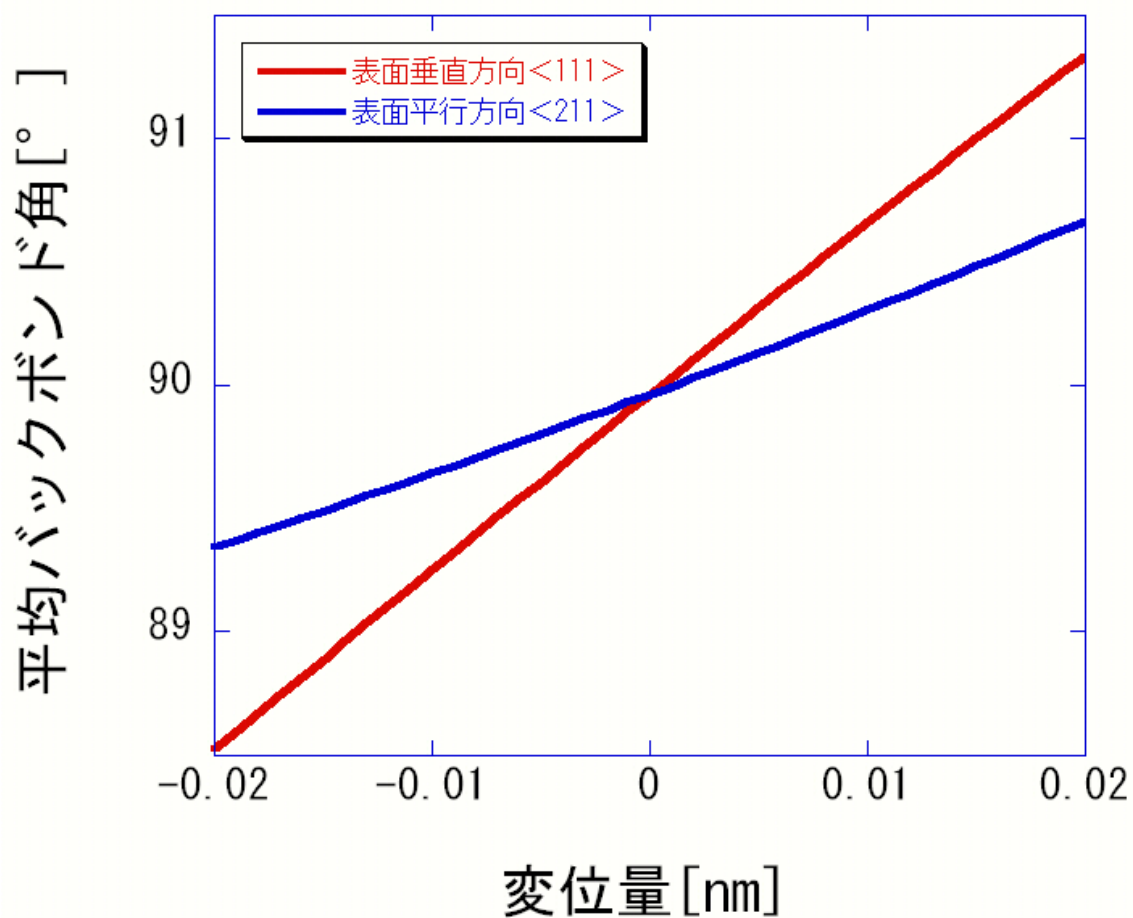


図 4-11 最適化座標からの変位に伴う
バックボンドの平均結合角 θ の変化 ($\text{Sb}_{\text{trimer1}}$)

4-5 高温における再構成表面の構造揺動

前節までに、InSb(111)B-(2×2)表面原子の熱振動状態を評価し、InSb(111)A-(2×2)表面の結果(3章)との比較から、表面原子配列と熱振動状態に相関性があることを明らかとした。しかしながら、4-3節において指摘したように、高温($>573\text{K}$)のB-(2×2)表面は低温(室温 $\sim 473\text{K}$)とは異なる状態にあり、この違いは表面原子の熱振動という観点からだけでは説明できない。本節では、高温でのB-(2×2)構造の表面状態を明らかにするとともに、その起源について考察する。

4-5-1 高温での InSb(111)B-(2×2)表面の HRTEM 観察と評価

高温でのInSb(111)B-(2×2)表面において起こる現象の解明に向けての足がかりを得るために、HRTEMを用いた評価を行うこととした。HRTEMの利点は、電子線を試料表面に平行に入射する条件であれば(HR-profile TEM法)、試料端面に調整した表面の原子配列を横方向から実空間で観察できる点である[4]。ただし、このような条件で得られるHRTEM像は、表面の複数の原子が重なり合って投影されたものであるため、像から表面構造を解釈するには十分注意を払う必要がある。以下では、HRTEM実験の方法と観察の条件、および573K以上でのB-(2×2)表面のHRTEM観察結果を示す。

i) 実験方法と観察条件

HRTEM観察用の試料は以下の手順で作製された。まず、InSb(non-doped)の単結晶をメノウ乳鉢でエタノール中にて粉碎した。この液体の一部をピペットで吸取り、カーボン穴あきマイクログリッド上に滴下した。この結果、 $\{001\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ といった低指数面を表面に持つ多数の粉碎結晶がマイクログリッド上に支持される。このグリッドをUHV-TEMチャンバー内に導入し、TED用の $\{111\}$ A,B表面調整と同様な手順で表面清浄化、ホモエピタキシャル成長、アニール処理を施した。HRTEM観察は、マイクログリッド上に担持されているInSb微粒子のうち、 $\{111\}$ 表面が現れており、 $[110]$ 方位が入射電子線と平行になっている

ものを対象として行った。HRTEM 像はイメージインテンシファイヤー付きオンライン CCD カメラにより撮影し、S-VHS ビデオテープに記録された (1/30 秒あたり 1 フレームを記録)。HRTEM 像の解釈のために、市販のソフトウェア (MACTEMPAS) によるマルチスライスシミュレーションを行った。像解釈にシミュレーションを併用する理由は、原子の持つポテンシャルが TEM 像のコントラストに直接対応するとは限らないからである[12]。なお、シミュレーションに用いた球面収差係数と色収差係数はそれぞれ 0.9、1.0mm とした。

ii) InSb(111)B-(2×2)表面の観察結果

673K における B-(2×2)表面の HRTEM 像を図 4-12 に示す。観察像において特徴的な点は、Sb trimer に相当する最表面部分に見られる 1:2 の濃度比を持つコントラスト (図 4-12 (a)白矢印)、および、rest-Sb 部分に相当する 2 倍周期の濃いコントラストである (図 4-12 (a)黒矢印)。図 4-12 (a)の像中の白枠で示した領域は、前節において最適化した Sb trimer 構造の座標を用いて計算したシミュレーション像である。シミュレーションに用いたパラメータは、defocus 量: -40.0nm、試料の厚さ: 3.67nm である。シミュレーション像においては、観察像中にみられる特徴がよく再現されており、Sb trimer 構造は 673K という高温においても存在できることがわかる。

ところが、この表面を 673K で保持し続けると、図 4-12 (b)~(e)に示すように、上記の特徴を持つ表面のコントラストが刻々と変化する様子が観察された。この様子を具体的に記述すると、(a)において観察された 2 倍周期のコントラスト (図 4-14 中矢印) が、(b)で一旦 1 倍周期に変化を遂げるものの、(c)では(a)と 1 倍周期分ずれた 2 倍周期のコントラストが現れる。さらに、1 倍周期のコントラスト(d)を経た後に、(e)で(a)と同じ位相の 2 倍周期コントラストへと戻る。この(a)~(e)間の変化はわずか 80/30 秒の間に起こっており、非常に短い時間内で表面構造が揺動していることが判る (ただし、HRTEM の時間分解能は 1/30 秒であるため、これより短い時間スケールで表面構造が変化している可能性も十分にある)。このような表面構造の揺動は、その頻度は少ないものの、573K における B-(2×2)表面でも観察された。一方、673K で

の *InSb(111)A*-(2×2)表面では、この種の構造揺動は全く観察されなかった。

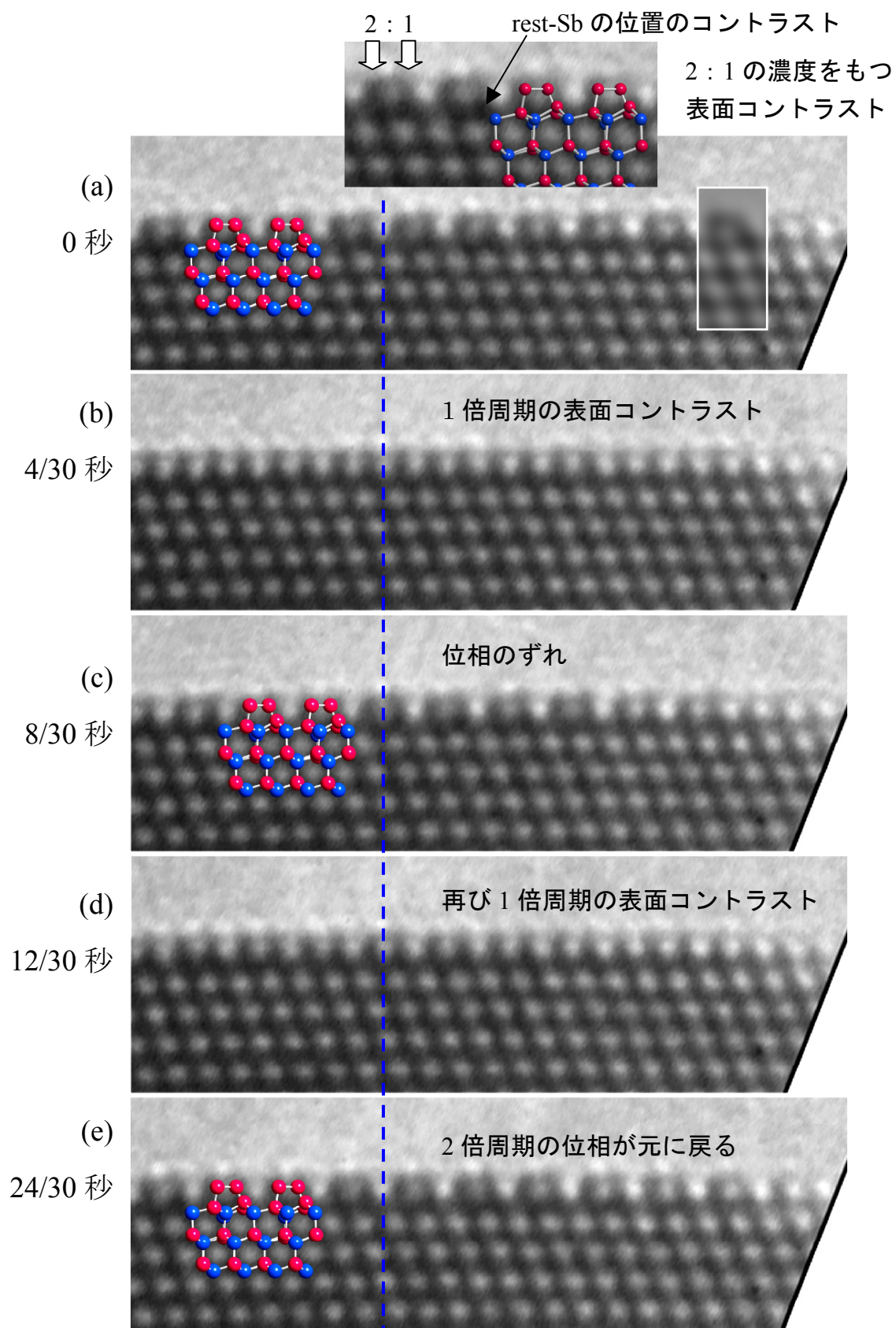


図 4-12 400°Cにおける InSb(111)B-(2×2)表面の HRTEM 像

4-5-2 B-(2×2)表面における構造揺動の起源

前項において観測された B-(2×2)表面におけるコントラスト変化の起源を考える。先に述べたように、図 4-12 におけるコントラスト変化の過程では、観察開始時(図 4-12(a))とは位相がずれた(2×2)周期の像が観察される(図 4-12(c))。このことは、表面構造が揺動する過程で Sb trimer の位置が(1×1)周期分だけずれた状態が存在することを意味する。したがって、HR-profile TEM 像が複数の表面原子のポテンシャルを投影したものであることを考慮すれば、正常位置の Sb trimer 構造(図 4-12(a)および 4-12(e))と位相がずれた位置の Sb trimer 構造(図 4-12(c))の間に観測された(1×1)構造(図 4-12(b)および 4-12(d))は、両者の重ね合わせによって出現したと考えるのは自然なことである。つまり、図 4-12 において観測された TEM 像の変化は、Sb trimer が B-(2×2)表面上を動く様子を捉えた結果と解釈することができる。

以上の解釈を定量的に検証するために、位相がずれた Sb trimer 構造について詳細な検討を加える。InSb(111)B-(2×2)表面上の Sb trimer 構造における位相のずれは、Eguchi らによって報告がなされている[7]。彼らが室温において観測した B-(2×2)表面の STM 像を図 4-13 に示す。Sb trimer に起因する輝点の配列が、中央部分の境界線の上下で逆位相となっている様子が確認できる。図 4-14 に示すように、InSb(111)表面上で正常位置以外に Sb trimer が存在し得る位置には 3 つの候補があり、このうち、a 位置は T₄ サイト、b と c 位置は H₃ サイトと呼ばれる。しかしながら、どの位置に Sb trimer が存在するかを STM 像から確定することは困難である。そこで、以下では、これらの位置での Sb trimer の存在可能性について順に検討することとした。

まず、Sb trimer の存在位置として a 位置を仮定した場合について、TED および RHEED の結果との整合性を検討する。正常位置と a 位置はともに T₄ サイトであるから、これらの位置に Sb trimer が存在する場合、表面垂直方向の原子座標は全く同じになる。したがって、正常位置と a 位置に Sb trimer が存在する構造が混在したとしても、その情報は一波条件下での RHEED ロッキングカーブの形状には反映されない。このことは、室温～573K の温度範囲で RHEED ロッキングカーブの形状が基本的に変化

しなかったこと（図 4-7）と矛盾しない。一方、a 位置の表面平行方向の座標は正常位置と大きく異なることから、TED 強度には大きな変化が現れるはずである。そこで、正常位置に Sb trimer が存在する構造と a 位置に Sb trimer が存在する構造を考え、両者が混在するモデルに対して TED 解析を行った。計算に用いた座標とデバイ温度はともに前節までに最適化された値に固定し、573K と 673K の TED パターンを解析に用いた。得られた R 因子の値を図 4-15 に示す。図中の横軸は a 位置に Sb trimer が存在する構造の比率（%）で、縦軸が R 因子の値である。573K の実験結果に対しては、a 位置に trimer が存在する構造が 20%存在する場合に R 因子は最低値（18.9%）を示した。673K の実験結果に対して解析を行った場合にも同様の傾向が見られ、いずれの温度においても、R 因子の最小値は構造の確からしさの目安となる 20%を下回った。このように、正常位置と a 位置に Sb trimer が存在する構造の混在を考えることにより、4-3 節で述べた TED と RHEED の結果が矛盾なく説明可能となる。

次に、b および c 位置（H₃ サイト）に Sb trimer が存在する場合を考える。V 族原子の trimer が H₃ サイトに吸着する構造については、InSb と同じ III-V 族化合物半導体の GaAs(111)B-(2×2)表面の As trimer 構造を対象として理論的な検討がなされている[15]。それによれば、H₃ サイトと T₄ サイトにおける As trimer の吸着エネルギー差は小さく（0.06 eV/(2×2)単位胞）、また、構造の類似性から InSb でも同様の傾向が予測できる [7]。したがって、673K という高温においては、このエネルギー差を乗り越え、H₃ サイト Sb trimer 構造が準安定構造として存在する可能性は十分にある。そこで、この構造の混在と RHEED および HRTEM の結果との整合性についても検討する必要があると考えられる。

図 4-16 は、H₃ サイトおよび T₄ サイト Sb trimer 構造が混在する表面に対して計算した RHEED ロッキングカーブを示す。図中(a)が T₄ サイト Sb trimer 構造に、(f)が H₃ サイト Sb trimer 構造に相当する。(b)から(e)にかけて H₃/T₄ の存在比率が増加するにつれて、ロッキングカーブの形状が大きく変化している。また、上記の計算結果と実験結果（図 4-16(g)）との間の R 因子を計算すると（図 4-17）、H₃ サイト Sb trimer 構

造がわずかでも混在した場合には、R 因子の値は上昇することが判る。したがって、RHEED の結果からは、本表面上での H₃ サイト Sb trimer 構造の存在は否定できる。

H₃ サイト Sb trimer 構造の存在は、以下に述べるように、HRTEM 像に対するシミュレーションからも否定される。図 4-12 に示す観察像の試料厚さ (4.24nm) から、これらの像中には電子線入射方位 ([110]方位) に 4 つの(2×2)単位胞が投影されることが判る。そこで、正常位置と a 位置の T₄ サイトに Sb trimer を持つ(2×2)単位胞を、それぞれ 2 つずつ重ねたモデルに対してシミュレーションを行った。図 4-18(a)に示すように、実験で観測された 1 倍周期のコントラスト (図 4-12(b)) がシミュレーション像中に再現されている。一方、T₄ サイト Sb trimer と H₃ サイト Sb trimer 構造の混在を仮定した場合には、その存在比率を様々に変化させても(1×1)周期がシミュレーション像に現れることはなかった (図 4-18(b)~(c))。

先に述べたように、高温での InSb(111)B-(2×2)表面上では構造揺動が起こるものの、そのような挙動は A-(2×2)表面上では観察されない。この理由は、両極性表面において存在する複数の安定構造の表面組成と、In と Sb の平衡蒸気圧に大きな差があることを考えると以下のように説明できる。(111)B 表面上には、Sb リッチな(2×2)構造の他に、In リッチな(3×3)および(3×1)構造が安定に存在し得る [16]。Sb 原子の平衡蒸気圧 ($10^{-11} \sim 10^{-9}$ Torr) が In 原子 ($10^{-15} \sim 10^{-14}$ Torr) に比べ桁違いに高いことを考えると、高温で Sb リッチな(2×2)表面から Sb が優先的に脱離し、In リッチな表面が出現することは十分に考えられる。実際、B-(2×2)表面を 693K で長時間保持した後には (3×1)表面が現れるとの報告があり [16]、高温で Sb trimer 構造が不安定化することは間違いない。一方、(111)A 表面には、In リッチな(2×2)以外には Sb リッチな(2√3×2√3)-R30° 構造が存在するのみであり [10]、693K へ加熱した後も(2×2)構造から Sb は脱離しない [16]。したがって、B-(2×2)表面上で見られた Sb trimer の揺動は、Sb リッチ表面から In リッチ表面への構造変化に際して起こる Sb 脱離の前駆状態と解釈することができる。

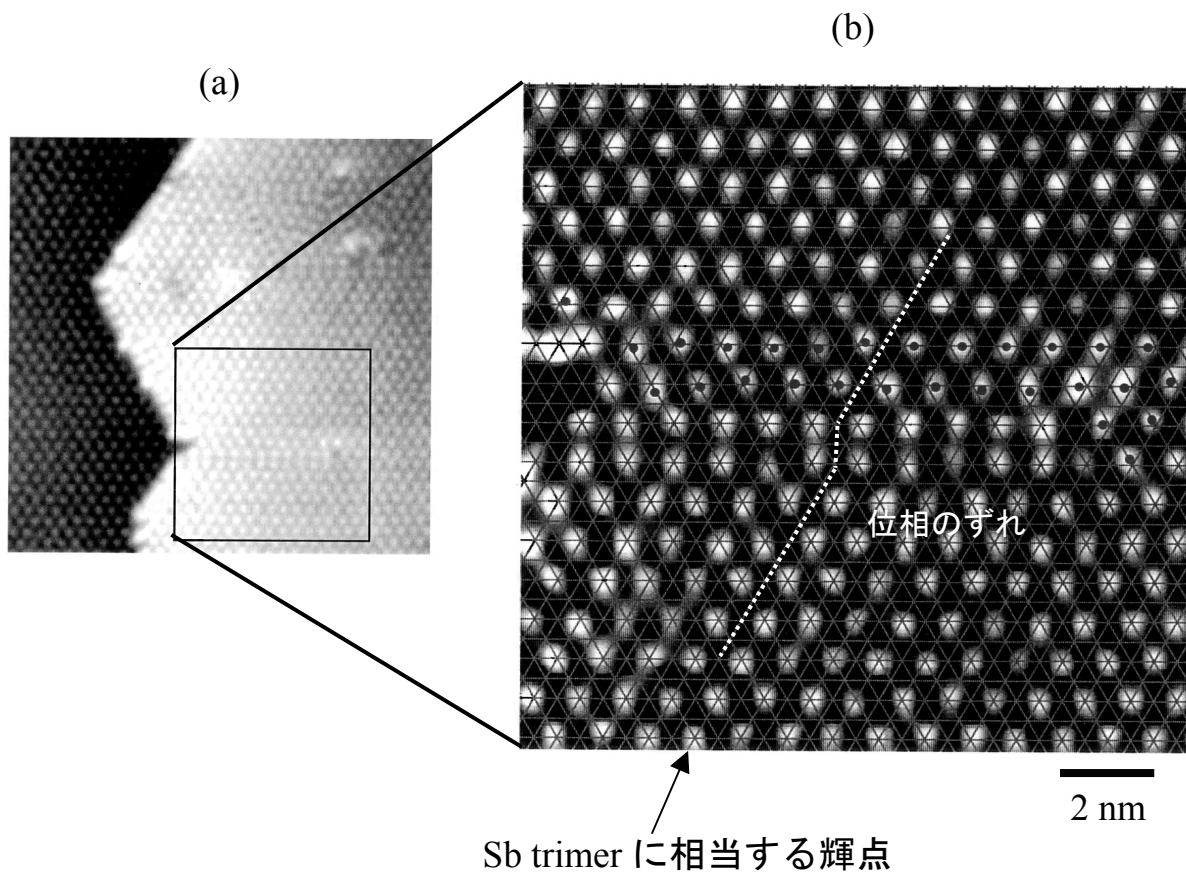


図 4-13 InSb(111)B-(2×2)表面の室温における STM 観察像[7]
(a) 広領域像、(b) 拡大像

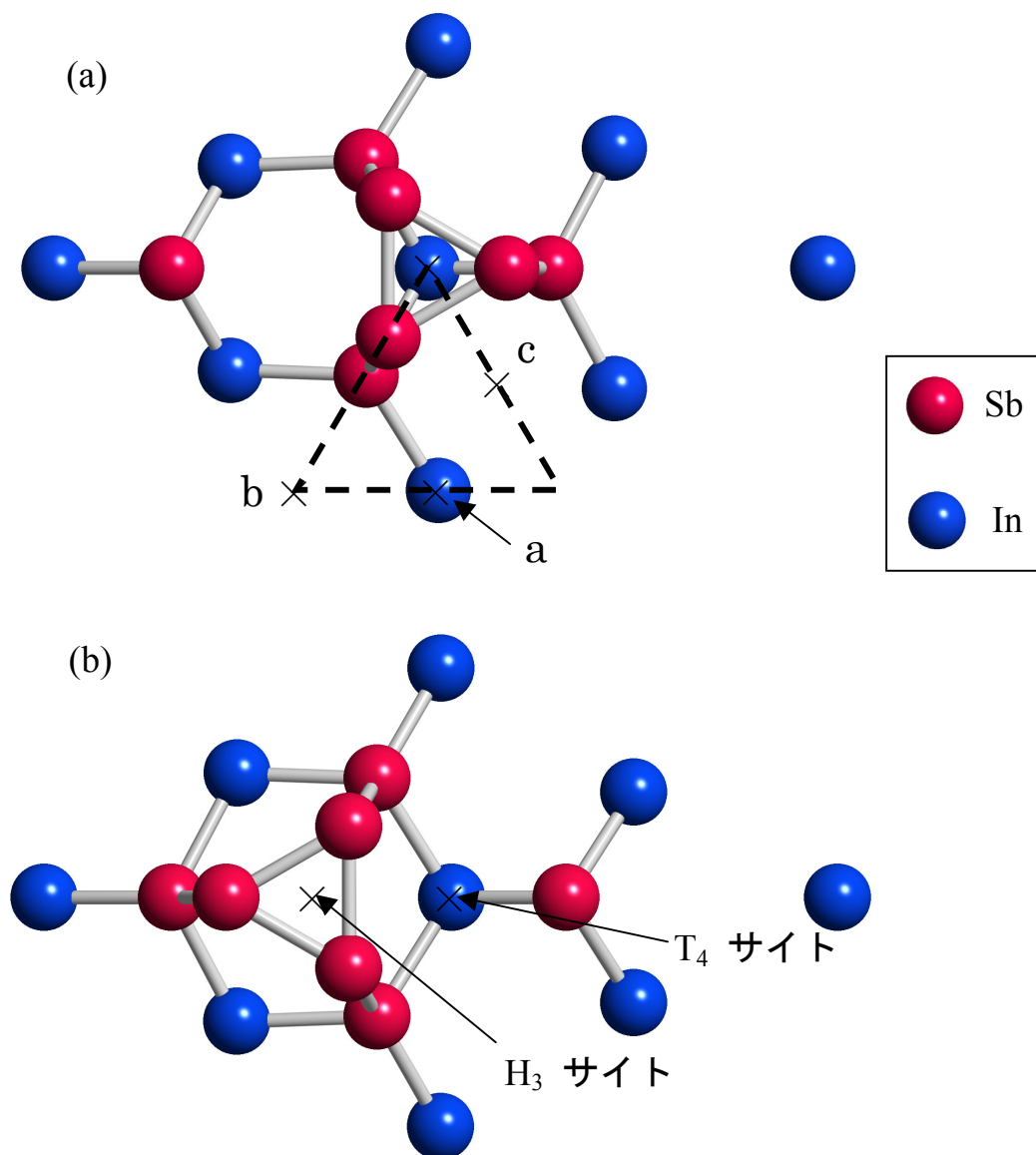


図 4-14 (a) T₄ サイト Sb trimer モデル
 (b) H₃ サイト Sb trimer モデル

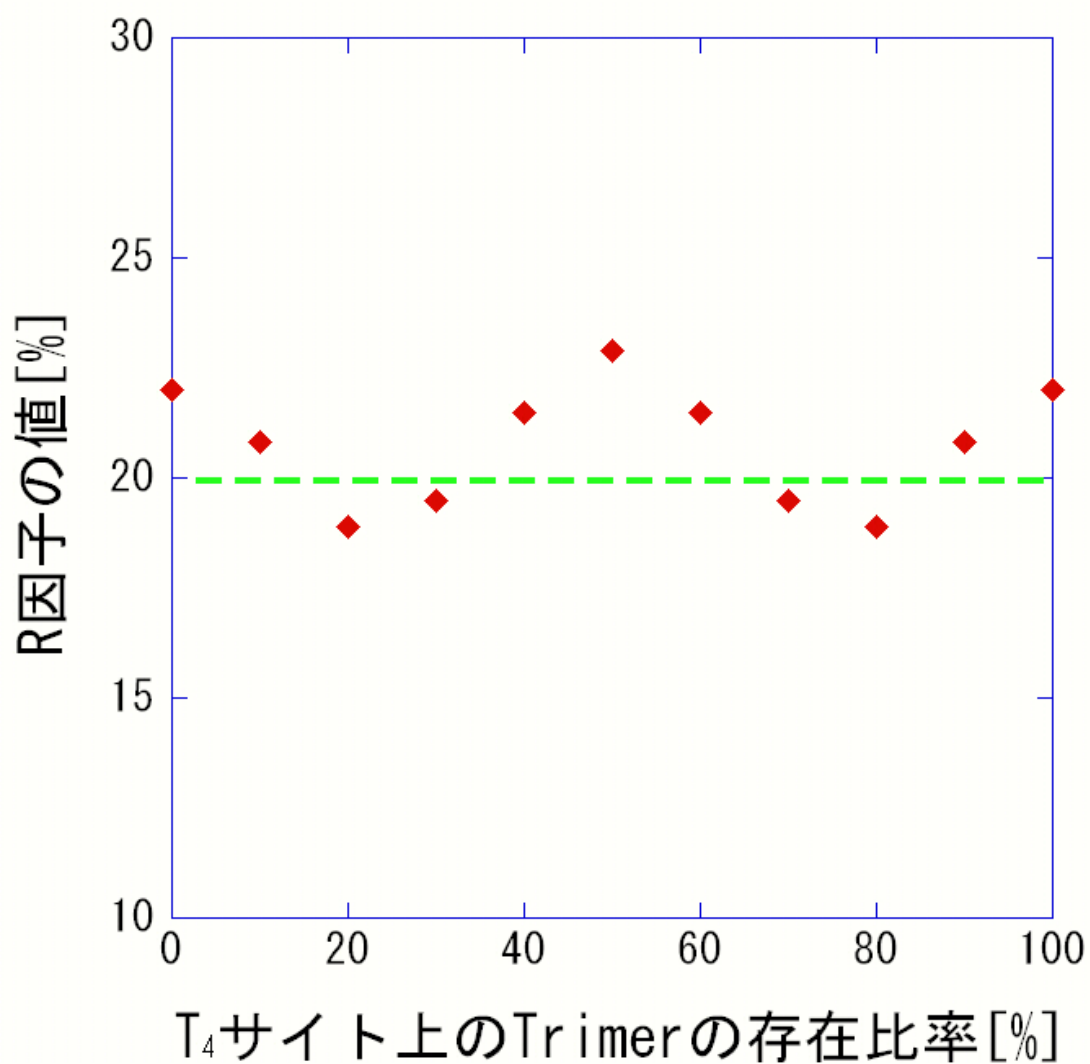


図 4-15 TED 解析における R 因子

(R 因子の計算に際しては、H₃ サイトモデルの座標を最適化することができないため、第一原理計算により導かれた座標を用いた)

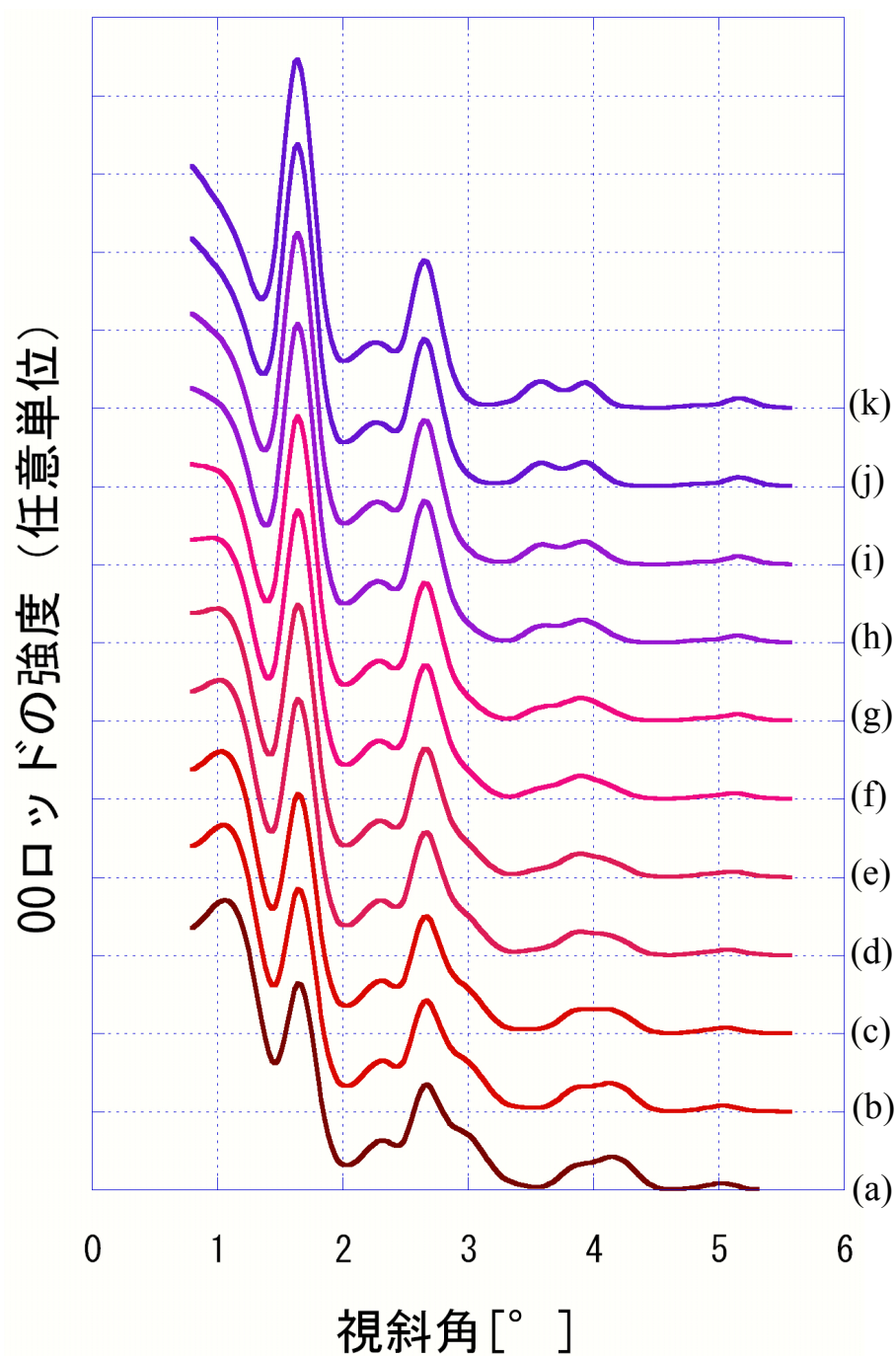


図 4-16 RHEED ロッキングカーブ計算結果

下から(a) T_4 サイトの Sb trimer の比率 100% (H_3 サイト 0%)、(b) T_4 90%、 H_3 10%、(c) T_4 80%、 H_3 20%のように順に 10%ずつ変化させ、(k) においては T_4 0%、 H_3 100%となっている。両モデルの座標については、 H_3 サイトモデルの座標を最適化することができないため、第一原理計算により導かれたものを用いた。

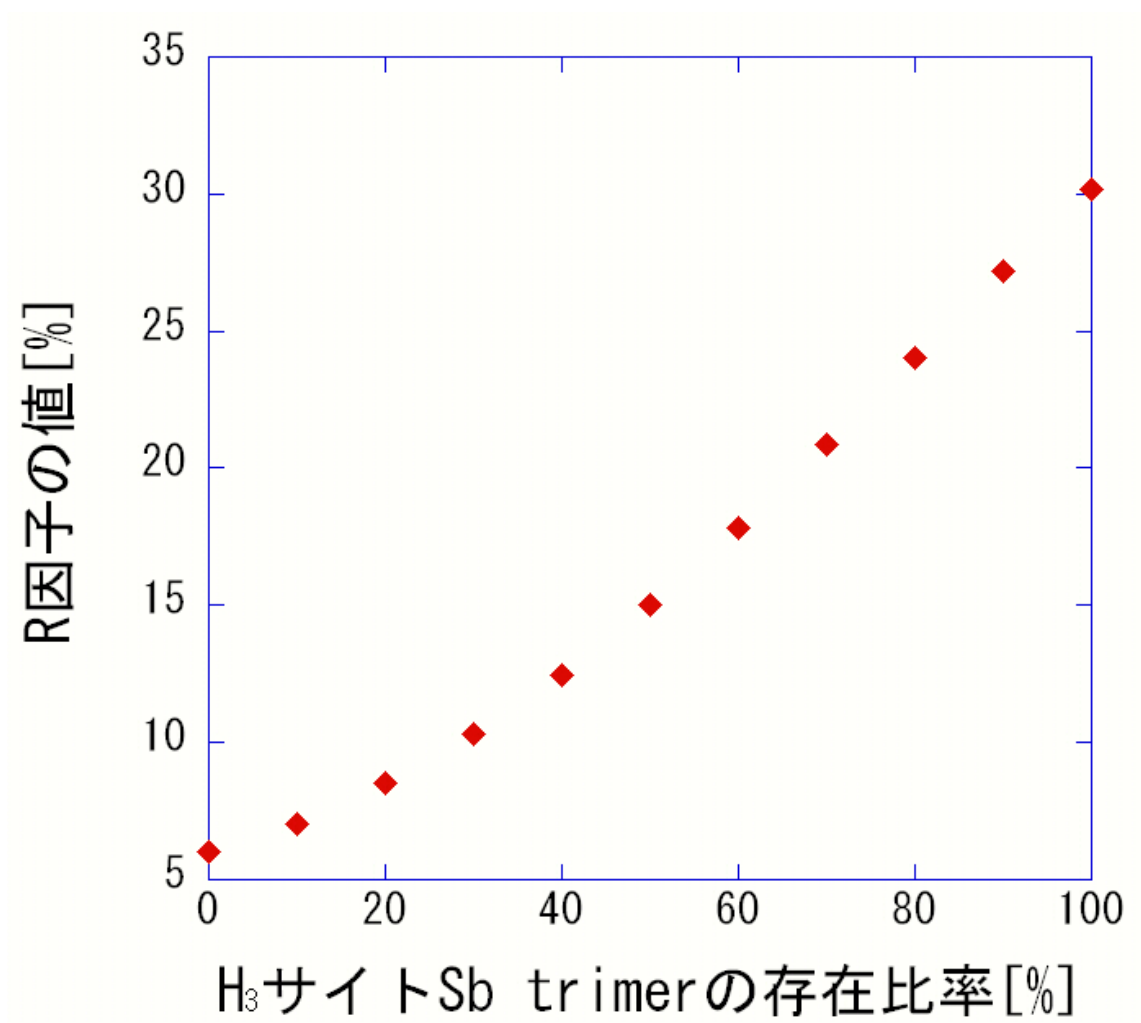
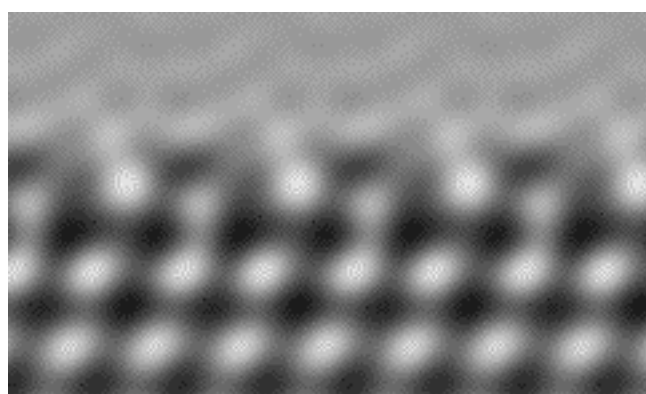


図 4-17 ロッキングカーブ解析における R 因子の値

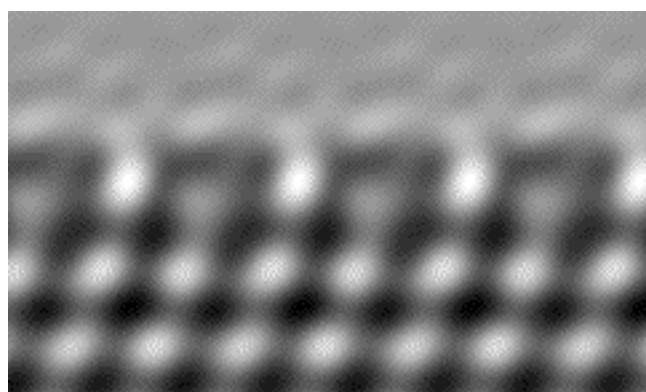
(R 因子の計算に際しては、H₃ サイトモデルの座標を最適化することができないため、第一原理計算により導かれた座標を用いた)



(a)



(b)



(c)

図 4-18 InSb(111)B-(2×2)表面の

- (a) シミュレーション像 (T_4 サイト混在モデル)
- (b) シミュレーション像 (H_3 サイトモデル)
- (c) シミュレーション像 (H_3 サイトと T_4 サイトの混在モデル)

4-6 結論

本章では、まず、*InSb(111)B*-(2×2)表面の原子の熱振動状態を TED および RHEED を用いて評価した。本表面原子のうち、3 配位の原子 (Sb trimer および rest-Sb) の熱振動振幅は結合原子の存在しない方向に小さくなっており、*A*-(2×2)表面原子の熱振動と同様の挙動を示すことがわかった。一方、4 配位の原子 (Sb trimer 直下の Sb) の熱振動にも異方性が見られ、この要因は、直上の Sb trimer 原子の電子状態を不安定化させる方位への熱振動が抑えられると考えることで説明できた。以上の結果は、表面原子の熱振動はその原子配列に強く依存しており、表面での熱振動がバルク中に比べて活発化するという単純な描像が成立しないことを示している。

さらに、高温 (>573K) における *A,B*-(2×2)表面構造を HRTEM により調査したところ、*B*-(2×2)表面でのみ構造揺動が起こっている証拠を得た。HRTEM に加え、TED および RHEED を用いた解析から、Sb trimer が表面の T_4 サイト間を極めて短い時間で変動していることが明らかとなった。この構造揺動は、Sb リッチな *B*-(2×2)表面から Sb が脱離して *In* リッチ表面へと変化する過程の前駆状態を捉えたものと解釈できる。

4 章 参考文献

- [1] T. T. Nakada and T. Osaka, Phys. Rev. Lett. **67**, 2834 (1991) .
- [2] 中田俊隆、博士学位論文、早稲田大学（1993） .
- [3] A. Ohtake and J. Nakamura, Surf. Sci. **396**, 394 (1998).
- [4] T. Mishima and T. Osaka, Surf. Sci. **395**, L256 (1998).
- [5] 中村淳、博士学位論文、早稲田大学（1996） .
- [6] L. Ö. Olsson, L. Ilver, J. Kanski, and P. O. Nilsson, C. B. M. Andersson and U. O. Karlsson, M. C. Håkansson, Phys. Rev. **B53**, 4734 (1996).
- [7] 江口豊明、博士学位論文、早稲田大学（2000） .
- [8] M. D. Pashley, Phys. Rev. **B40**, 10481 (1989).
- [9] 西澤正泰、博士学位論文、早稲田大学（1999） .
- [10] A. Noreika, M. H. Francombe and C. E. C. Wood, J. Appl. Phys, **52** 7416 (1981).
- [11] H. X . Gao and L.-M. Peng, Acta Cryst., Sec. A: Found.Cryst. **A55**, 926 (1999).
- [12] 大竹晃浩、博士学位論文、早稲田大学（1996） .
- [13] 堀内繁雄、高分解能透過電子顕微鏡、共立出版（1986） .
- [14] 大竹晃浩、中村淳 私信.
- [15] D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup and L.-E. Swaltz, Phys. Rev. Lett. **65**, 452(1990).
- [16] T. Nakada, T. Ikeda, M. Yata, and T. Osaka, Surf. Sci., **222**, L825 (1989).
- [17] N.M. Butt, J. Bashir, and M. Nasir Khan, Acta Cryst., Sec.A: Found. Cryst. **A49**, 171 (1993), and references therein.